

## CURING AGENT FOR DIENE POLYMER AND DIENE POLYMER COMPOSITION

**Publication number:** JP2000273177 (A)

**Publication date:** 2000-10-03

**Inventor(s):** YOSHIKAWA HITOSHI; ARIMURA SHOJI; SUZUKI TOMOSHI; KOBAYASHI MIZUYO

**Applicant(s):** TOKAI RUBBER IND LTD

**Classification:**

- **international:** *C08G81/00; C08G77/12; C08G77/442; C08G81/00; C08G77/00; (IPC1-7): C08G77/442; C08G77/12; C08G81/00*

- **European:**

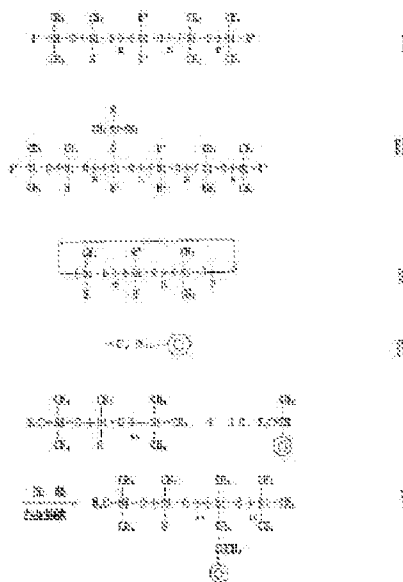
**Application number:** JP19990074488 19990318

**Priority number(s):** JP19990074488 19990318

### Abstract of JP 2000273177 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a curing agent excellent in compatibility with a polymer and capable of giving a polymer composition having a high curing rate and giving a product excellent in compression set without secondary curing by selecting at least one compound selected from the group consisting of specified compounds.

**SOLUTION:** A curing agent for a diene polymer is provided which comprises at least one silicon compound selected from the compounds of formulae I, II, and III. In the formulae, R1 and R2 are each a 2-20C hydrocarbon group; R3 is H or methyl; (n) is a positive number of 1 or larger; and (p) and (q) are each 0 or a positive number. In formulae I and III, (m) is a positive number or 2 or larger. In formula II, (m) is 0 or a positive number. In formula I,  $5 \leq m+n+p \leq 200$ . In formula III,  $3 \leq m+n+p \leq 50$ , and the repeating units in four pairs of parentheses with subscripts (m), (n), (p), and (q) may be bonded to each other to form a random or block polymer. It is desirable that R1 is a group of formula IV (wherein (x) is an integer of 0-4). The production of the curing agent is demonstrated by, e.g. a reaction of formula V. The reaction temperature is 80-200 deg.C. The catalyst is exemplified by a hydrosilylation catalyst such as platinum, chloroplatinic acid, a platinum/olefin complex, or a platinum/ vinylsiloxane complex.



.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-273177  
(P2000-273177A)

(43) 公開日 平成12年10月3日 (2000.10.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 G 77/12		C 0 8 G 77/12	4 J 0 3 1
81/00		81/00	4 J 0 3 5
// C 0 8 G 77/442		77/442	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-74488

(22) 出願日 平成11年3月18日 (1999.3.18)

(71) 出願人 000219602

東海ゴム工業株式会社

愛知県小牧市東三丁目1番地

(72) 発明者 吉川 均

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

東海ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 有村 昭二

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

東海ゴム工業株式会社内

(74) 代理人 100079382

弁理士 西藤 征彦

最終頁に続く

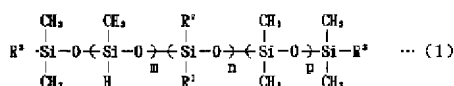
(54) 【発明の名称】 ジエン系ポリマー用硬化剤およびそれを用いたジエン系ポリマー組成物

(57) 【要約】

【課題】ポリマーとの相溶性に優れ、硬化速度が速く、2次硬化を行わずに優れた圧縮永久歪み特性を得ることができるジエン系ポリマー用硬化剤を提供する。

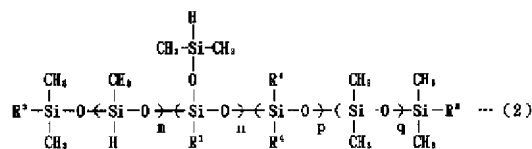
【解決手段】下記の一般式(1)～(3)からなる群から選ばれた少なくとも一つの一般式で表されるジエン系ポリマー用硬化剤である。

【化1】



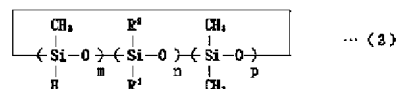
〔式中、R<sup>1</sup>は炭素数2～20の炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数1～20の炭化水素基を示す。R<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、mは2以上の正数、nは1以上の正数、pは0または正数であり、5 ≤ m + n + p ≤ 200である。繰り返し単位m、n、pは、ランダム重合でもブロック重合でもよい。〕

【化2】



〔式中、R<sup>1</sup>は炭素数2～20の炭化水素基を示す。R<sup>2</sup>は水素原子またはメチル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。R<sup>3</sup>は炭素数1～20の炭化水素基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、mは0または正数、nは1以上の正数、pは0または正数、qは0または正数である。繰り返し単位m、n、p、qは、ランダム重合でもブロック重合でもよい。〕

【化3】



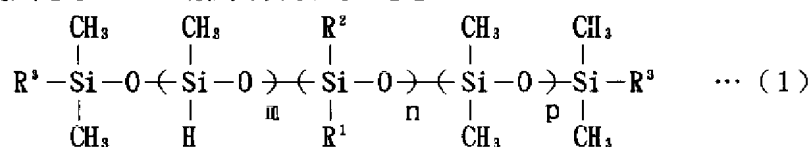
〔式中、R<sup>1</sup>は炭素数2～20の炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数1～20の炭化水素基を示す。また、mは2以上の正数、nは1以上の正数、pは0または正数であり、3 ≤ m + n + p ≤ 50である。繰り返し単位m、n、pは、ランダム重合でもブロック重合でもよい。〕

【特許請求の範囲】

特徴とするジエン系ポリマー用硬化剤。

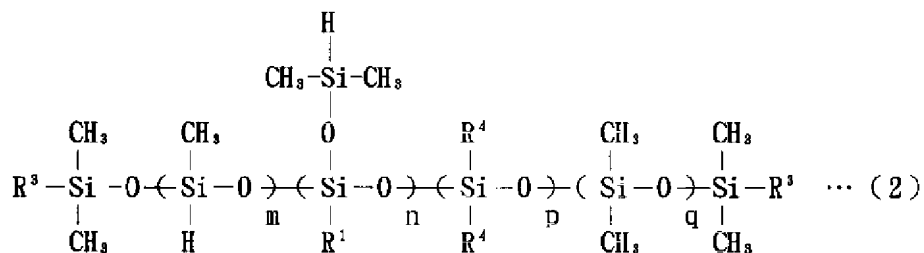
【請求項1】 下記の一般式(1)～(3)からなる群から選ばれた少なくとも一つの一般式で表されることを

【化1】



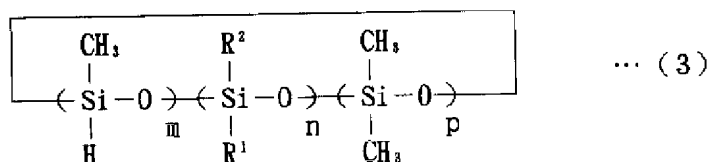
〔式中、 $\text{R}^1$  は炭素数2～20の炭化水素基を示し、 $\text{R}^2$  は炭素数1～20の炭化水素基を示す。 $\text{R}^3$  は水素原子またはメチル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、 $m$ は2以上の正数、 $n$ は1以上の正数、 $p$ は0または正数であり、 $5 \leq m+n+p \leq 200$ である。繰返し単位 $m$ 、 $n$ 、 $p$ は、ランダム重合でもブロック重合でもよい。〕

【化2】



〔式中、 $\text{R}^1$  は炭素数2～20の炭化水素基を示す。 $\text{R}^3$  は水素原子またはメチル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。 $\text{R}^4$  は炭素数1～20の炭化水素基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、 $m$ は0または正数、 $n$ は1以上の正数、 $p$ は0または正数、 $q$ は0または正数である。繰返し単位 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$ は、ランダム重合でもブロック重合でもよい。〕

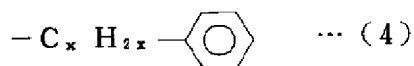
【化3】



〔式中、 $\text{R}^1$  は炭素数2～20の炭化水素基を示し、 $\text{R}^2$  は炭素数1～20の炭化水素基を示す。また、 $m$ は2以上の正数、 $n$ は1以上の正数、 $p$ は0または正数であり、 $3 \leq m+n+p \leq 50$ である。繰返し単位 $m$ 、 $n$ 、 $p$ は、ランダム重合でもブロック重合でもよい。〕

【請求項2】 上記一般式(1)～(3)において $\text{R}^1$ で表される炭素数2～20の炭化水素基が、下記の一般式(4)で表される炭化水素基である請求項1記載のジエン系ポリマー用硬化剤。

【化4】



〔式中、 $x$ は0～4の整数を表す。〕

【請求項3】 請求項1または2記載のジエン系ポリマー用硬化剤と、下記の(A)および(B)成分を含有することを特徴とするジエン系ポリマー組成物。

(A) ブタジエンおよびイソプレンの少なくとも一方から誘導され、側鎖にアルケニル基をもつ構造単位( $\alpha$ )を分子鎖中に有するジエン系ポリマー。

(B) ヒドロシリル化触媒。

【請求項4】 上記(A)成分であるジエン系ポリマーが、上記構造単位( $\alpha$ )を有するとともに、スチレンから誘導される構造単位を有するものである請求項3記載のジエン系ポリマー組成物。

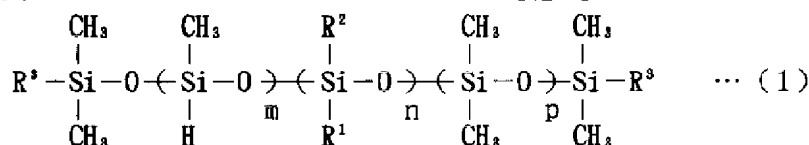
【請求項5】 上記構造単位( $\alpha$ )の含有割合が、上記(A)成分であるジエン系ポリマー全体の1～80重量%の範囲に設定されている請求項3または4記載のジエン系ポリマー組成物。

【請求項6】 上記(A)成分であるジエン系ポリマーの数平均分子量が、700～100,000の範囲に設定されている請求項3～5のいずれか一項に記載のジエン系ポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ジエン系ポリマー用硬化剤およびそれを用いたジエン系ポリマー組成物に関するものである。



〔式中、 $R^1$ は炭素数2～20の炭化水素基を示し、 $R^2$ は炭素数1～20の炭化水素基を示す。 $R^3$ は水素原子またはメチル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、 $m$ は2以上の正数、 $n$ は1以上の正数、 $p$ は0または正数であり、 $5 \leq m + n + p \leq 200$ である。繰返し単位 $m$ 、 $n$ 、 $p$ は、ランダム重合でもブロック重合でもよい。〕

【化6】

【0002】

【従来の技術】アルケニル基を末端に有するポリマーと、硬化剤を含有する硬化性組成物としては、例えば、特開平10-87838号公報に記載の硬化性組成物が用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開平10-87838号公報に記載の硬化性組成物は、アルケニル基を末端に有するポリマーと、硬化剤の相溶性が悪いため、硬化速度が遅く、また、硬化反応が完結しにくい、十分な圧縮永久歪み特性を得るためには2次硬化が必要である等の難点がある。また、上記ポリマーはアルケニル基を末端に有するため、硬化物も直鎖状となり、架橋点がポリマー末端のみであるために硬度の調整が困難で、硬度の幅が狭いという難点もある。

【0004】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、ポリマーと硬化剤の相溶性に優れ、硬化速度が速く、2次硬化を行わずに優れた圧縮永久歪み特性を得ることができる、ジエン系ポリマー用硬化剤およびそれを用いたジエン系ポリマー組成物の提供をその目的とする。

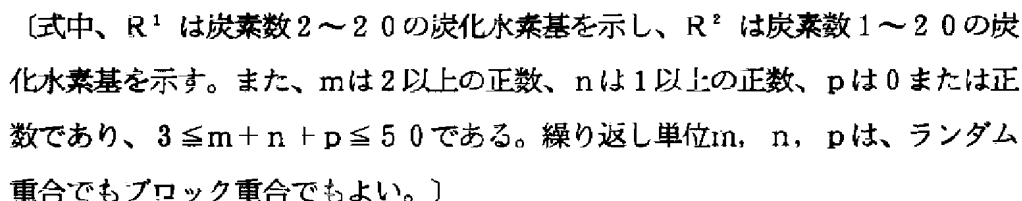
【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明は、下記の一般式(1)～(3)からなる群から選ばれた少なくとも一つの一般式で表されるジエン系ポリマー用硬化剤を第1の要旨とする。

【0006】

【化5】

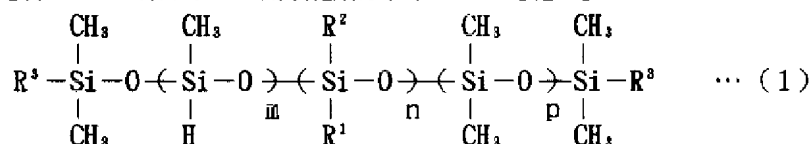
【化7】



【0013】本発明のジエン系ポリマー組成物は、特定

のジエン系ポリマー用硬化剤と、特定のジエン系ポリマー（A成分）と、ヒドロシリル化触媒（B成分）を用いて得ることができる。

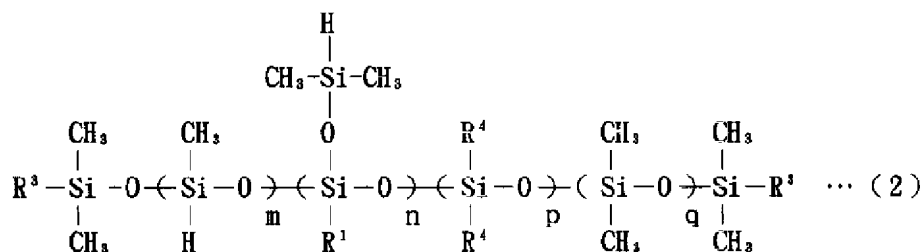
【0014】本発明のジエン系ポリマー用硬化剤は、下



〔式中、 $\text{R}^1$  は炭素数2～20の炭化水素基を示し、 $\text{R}^2$  は炭素数1～20の炭化水素基を示す。 $\text{R}^3$  は水素原子またはメチル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、 $m$ は2以上の正数、 $n$ は1以上の正数、 $p$ は0または正数であり、 $5 \leq m+n+p \leq 200$ である。繰り返し単位 $m$ 、 $n$ 、 $p$ は、ランダム重合でもブロック重合でもよい。〕

【0016】

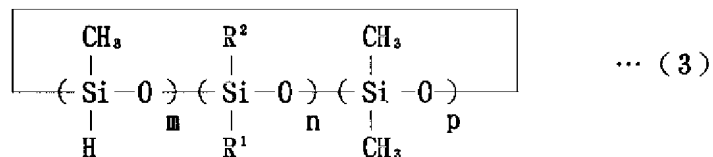
【化9】



〔式中、 $\text{R}^1$  は炭素数2～20の炭化水素基を示す。 $\text{R}^3$  は水素原子またはメチル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。 $\text{R}^4$  は炭素数1～20の炭化水素基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、 $m$ は0または正数、 $n$ は1以上の正数、 $p$ は0または正数、 $q$ は0または正数である。繰り返し単位 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$ は、ランダム重合でもブロック重合でもよい。〕

【0017】

【化10】



〔式中、 $\text{R}^1$  は炭素数2～20の炭化水素基を示し、 $\text{R}^2$  は炭素数1～20の炭化水素基を示す。また、 $m$ は2以上の正数、 $n$ は1以上の正数、 $p$ は0または正数であり、 $3 \leq m+n+p \leq 50$ である。繰り返し単位 $m$ 、 $n$ 、 $p$ は、ランダム重合でもブロック重合でもよい。〕

【0018】上記一般式（1）～（3）において、 $\text{R}^1$  で表される炭素数2～20の炭化水素基としては、特に限定はなく、例えば、アルキル基、フェニル基、エーテ

記の一般式（1）～（3）からなる群から選ばれた少なくとも一つの一般式で表されるものである。

【0015】

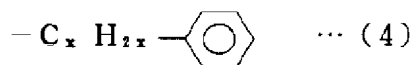
【化8】

ル基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基）等があげられる。なかでも、ジエン系ポリマーとの相溶性の点で、下記一般式（4）で表される炭化水素基が好適

に用いられる。

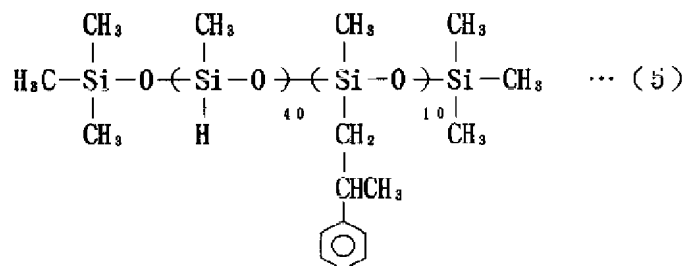
【0019】

【化11】



〔式中、xは0～4の整数を表す。〕

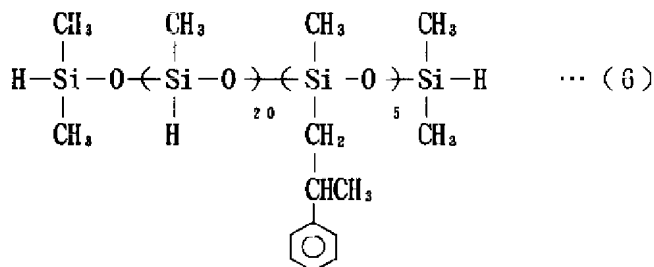
【0020】上記一般式(4)で表される炭化水素基の



〔式中、繰り返し単位は、ランダム重合でもブロック重合でもよい。〕

【0023】

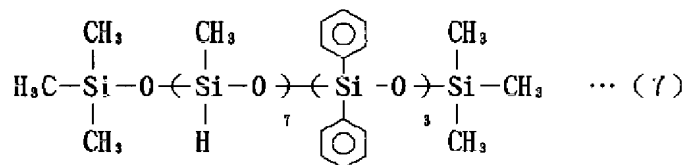
【化13】



〔式中、繰り返し単位は、ランダム重合でもブロック重合でもよい。〕

【0024】

【化14】



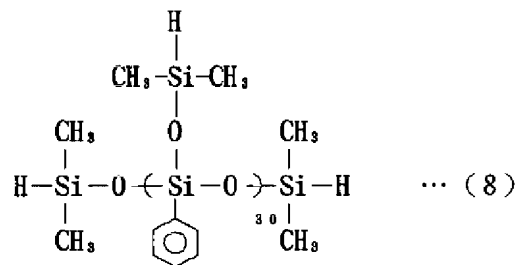
〔式中、繰り返し単位は、ランダム重合でもブロック重合でもよい。〕

【0025】上記一般式(2)で表される本発明のジエ

【0026】

ン系ポリマー用硬化剤のなかでも、下記の構造式(8)で表されるものが好適に用いられる。

【化15】



〔式中、繰り返し単位は、ランダム重合でもブロック重合でもよい。〕

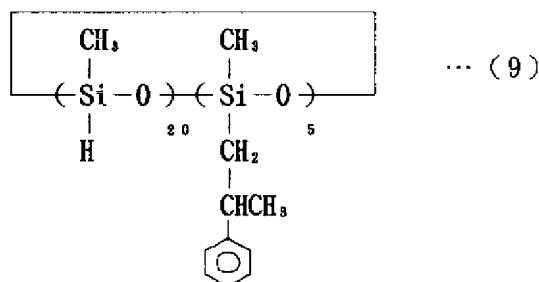
なかでも、フェニル基、フェニルメチル基、フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基が好ましく、特に好ましくはフェニル基、2-フェニルプロピル基である。

【0021】上記一般式(1)で表される本発明のジエン系ポリマー用硬化剤のなかでも、下記の構造式(5)～(7)で表されるものが好適に用いられる。

【0022】

【化12】

【0027】上記一般式(3)で表される本発明のジエン系ポリマー用硬化剤のなかでも、下記の構造式(9)で表されるものが好適に用いられる。



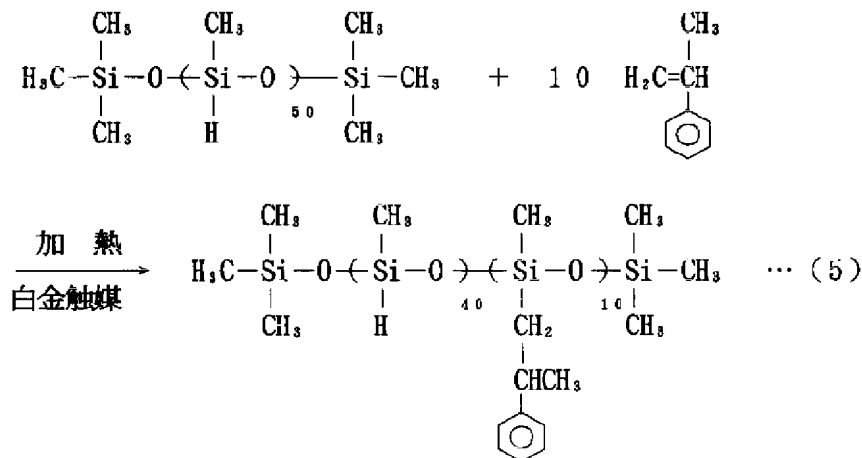
[式中、繰り返し単位は、ランダム重合でもブロック重合でもよい。]

【0029】そして、本発明のジエン系ポリマー用硬化剤、例えば、上記構造式(5)で表されるジエン系ポリマー用硬化剤は、下記に示す反応によって製造すること

【0028】  
【化16】

ができる。

【0030】  
【化17】



【0031】上記反応温度は、通常、80~200℃の範囲に設定され、好ましくは100~150℃である。

【0032】上記反応に用いる触媒としては、白金、塩化白金酸、白金オレフィン錯体、白金ビニルシロキサン錯体等の公知のヒドロシリル化触媒があげられ、これらのなかでも塩化白金酸が好適に用いられる。

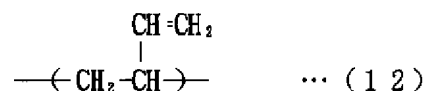
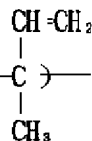
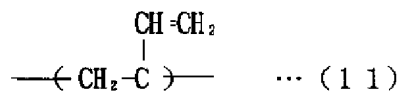
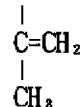
【0033】なお、上記構造式(5)で表される以外のジエン系ポリマー用硬化剤も、上記反応に準じて製造することができる。

【0034】本発明のジエン系ポリマー用硬化剤は、アルケニル基を分子鎖中に有するジエン系ポリマーの硬化剤として好適に用いられる。なかでも、本発明のジエン系ポリマー用硬化剤は、相溶性に優れ、硬化速度が速くなる点で、上記特定のジエン系ポリマー(A成分)の硬化剤として好適に用いられる。

【0035】上記特定のジエン系ポリマー(A成分)は、ブタジエンおよびイソプレンの少なくとも一方から誘導され、側鎖にアルケニル基をもつ構造単位(α)を分子鎖中に有するものである。上記特定の構造単位(α)としては、特に限定はなく、例えば、下記の構造

式(10)~(12)で表される構造単位があげられる。そして、上記構造単位中の側鎖であるアルケニル基(ビニル基、イソプロペニル基)が架橋反応に供され、ジエン系ポリマーが3次元網目構造となりゴム状の弾性を示すようになる。

【0036】  
【化18】



【0037】上記特定の構造単位(α)を分子鎖中に有



するジエン系ポリマー（Ａ成分）としては、特に限定はなく、例えば、ブタジエンゴム、イソプレングム、ブタジエンーイソプレン共重合ゴム等があげられる。

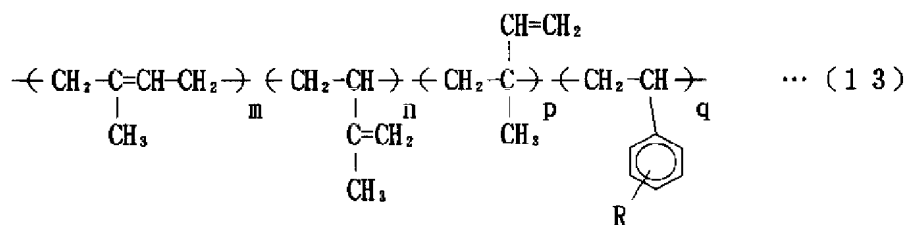
【００３８】また、上記ジエン系ポリマー（Ａ成分）は、上記特定の構造単位（ $\alpha$ ）とともに、スチレンから誘導される構造単位を有するものであってもよい。上記スチレンは、置換基を有していてもよく、上記置換基としては、アルキル基が好ましく、特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等の炭素数１～５のアルキル基である。このような

ジエン系ポリマー（Ａ成分）としては、例えば、ブタジエンースチレン共重合ゴム、イソプレナースチレン共重合ゴム、ブタジエンーイソプレナースチレン共重合ゴム等があげられる。

【００３９】上記スチレンから誘導される構造単位を有するジエン系ポリマー（Ａ成分）のなかでも、下記的一般式（１３）で表わされる繰返し単位を有するイソプレナースチレン共重合ゴムが好適に用いられる。

【００４０】

【化１９】



〔式中、Rは、水素原子または炭素数１～５のアルキル基を示す。また、mは０

または正数、nは正数、pは０または正数、qは正数である。〕

【００４１】上記特定のジエン系ポリマー（Ａ成分）において、上記特定の構造単位（ $\alpha$ ）の含有割合は、上記ジエン系ポリマー（Ａ成分）全体の１～８０重量％の範囲に設定されていることが好ましい。すなわち、上記構造単位（ $\alpha$ ）の含有割合が１重量％未満であると、架橋反応が不充分となって、得られる成形架橋体の安定性が悪くなるおそれがあり、逆に８０重量％を超えると、架橋による網目構造が密になりすぎて、得られる成形架橋体が固くなったり脆くなったりするおそれがあるからである。なかでも、上記ジエン系ポリマー（Ａ成分）が、スチレンから誘導される構造単位を有しないものである場合、上記特定の構造単位（ $\alpha$ ）の含有割合は、上記ジエン系ポリマー（Ａ成分）全体の２．５～７０重量％の範囲に設定されていることが特に好ましい。また、上記ジエン系ポリマー（Ａ成分）が、スチレンから誘導される構造単位を有するものである場合、上記特定の構造単位（ $\alpha$ ）の含有割合は、上記ジエン系ポリマー（Ａ成分）全体の１．５～７０重量％の範囲に設定されていることが特に好ましい。

【００４２】また、上記ジエン系ポリマー（Ａ成分）がスチレンから誘導される構造単位を有するものである場合、上記スチレンから誘導される構造単位の含有量は、上記ジエン系ポリマー（Ａ成分）全体の５～２０重量％の範囲に設定されていることが好ましく、特に好ましくは６～１５重量％である。すなわち、上記スチレンから誘導される構造単位の含有量が５重量％未満であると、スチレンの効果が充分に得られないおそれがあり、逆に２０重量％を超えると、ジエン系ポリマーが高粘度化し、成形性が悪化したり、圧縮永久歪み特性が悪化する

おそれがあるからである。

【００４３】上記特定のジエン系ポリマー（Ａ成分）の数平均分子量（ $M_n$ ）は、７００～１００，０００の範囲に設定されていることが好ましく、特に好ましくは２，０００～８０，０００である。すなわち、上記ジエン系ポリマー（Ａ成分）の数平均分子量（ $M_n$ ）を上記範囲内に設定することにより、取り扱い性に優れ、架橋反応が良好に行えるようになるからである。なかでも、上記ジエン系ポリマー（Ａ成分）が、スチレンから誘導される構造単位を有しないものである場合、その数平均分子量（ $M_n$ ）は、７００～６０，０００の範囲が好ましく、特に好ましくは２，０００～５０，０００である。また、上記ジエン系ポリマー（Ａ成分）が、スチレンから誘導される構造単位を有するものである場合、その数平均分子量（ $M_n$ ）は、１，０００～１００，０００の範囲が好ましく、特に好ましくは１０，０００～８０，０００である。

【００４４】上記特定のジエン系ポリマー（Ａ成分）は、例えば、つぎのようにして作製することができる。すなわち、まず、モノマー成分として、ブタジエンおよびイソプレンの少なくとも一方、および必要に応じてスチレンを準備する。ついで、上記モノマー成分を用い、適宜の触媒（例えば、リチウム系触媒）の存在下、各種の方法によって、単独重合あるいは共重合させることにより得ることができる。

【００４５】上記ジエン系ポリマー用硬化剤のジエン系ポリマー（Ａ成分）に対する配合割合は、Ａ成分中のアルケニル基１当量あたり、硬化剤中のヒドロシル基が、０．０３～３．０当量となるように設定することが

好ましく、特に好ましくは0.1～1.5当量である。

【0046】上記ヒドロシリル化触媒（B成分）としては、架橋反応に対し触媒機能を発揮できるものであれば特に限定はなく、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金／ビニルシロキサン錯体、白金／オレフィン錯体、白金／ホスファイト錯体、白金、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0047】上記ヒドロシリル化触媒（B成分）の配合量は、ジエン系ポリマー用硬化剤やジエン系ポリマー（A成分）の種類等によって適宜設定されるが、上記A成分100部に対して2～30部の範囲に設定することが好ましい。

【0048】なお、本発明のジエン系ポリマー組成物には、上記各成分に加えて、シリカ、可塑剤、架橋促進剤、架橋遅延剤、老化防止剤等を適宜配合してもよい。

【0049】本発明のジエン系ポリマー組成物は、例えば、つぎのようにして調製することができる。すなわち、まず、ジエン系ポリマー（A成分）とヒドロシリル化触媒（B成分）とを適宜の割合で配合して液状主剤を調製するとともに、ジエン系ポリマー用硬化剤を含む液状架橋剤を調製する。なお、必要に応じて、他の成分を、上記液状主剤中および液状硬化剤中にそれぞれ添加する。そして、使用に際し、液状主剤と液状架橋剤とを混合することにより調製することができる。このように本発明のジエン系ポリマー組成物は、貯蔵安定性の観点から、液状主剤と液状架橋剤を別々に保存し、使用の際に両液を混合して調製することが好ましい。

【0050】本発明のジエン系ポリマー組成物の用途としては、特に限定はなく、例えば、電子機器用ボッティング剤、建築用シーリング剤、防振ゴム、クッション用ゲル、電子写真用部材、型取り用ゴム、接着剤、粘着剤、コーティング剤等に好適に用いられる。

【0051】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0052】

【実施例1】ブタジエンゴム（クラレ社製、クラプレンLIR-300）〔Mn：40,000、構造単位（ $\alpha$ ）の含有割合：2.5重量％〕100部と、前記構造式（5）で表されるジエン系ポリマー用硬化剤5部と、ヒドロシリル化触媒である白金カルボニル錯体（アヅマックス社製、SIP-6829.0）0.01部と、パラフィン系可塑剤（出光興産社製、PW-150）30部を用いて、前述の方法に従い、ジエン系ポリマー組成物を調製した。このジエン系ポリマー組成物のB型粘度計による粘度は、1800ポイズ（40℃）であった。

【0053】

【実施例2】上記ジエン系ポリマー用硬化剤の配合割合を3部に変更する以外は、実施例1と同様にしてジエン系ポリマー組成物を調製した。このジエン系ポリマー組成物のB型粘度計による粘度は、2000ポイズ（40℃）であった。

【0054】

【実施例3】イソプレン：スチレン＝90：10（重量比）であるイソプレンスチレン共重合ゴム（クラレ社製、クラプレンLIR-310）〔Mn：30,000、構造単位（ $\alpha$ ）の含有割合：2.2重量％〕100部と、前記構造式（6）で表されるジエン系ポリマー用硬化剤5部と、白金カルボニル錯体（アヅマックス社製、SIP-6829.0）0.01部と、パラフィン系可塑剤（出光興産社製、PW-150）30部を用いて、実施例1と同様にしてジエン系ポリマー組成物を調製した。このジエン系ポリマー組成物のB型粘度計による粘度は、8000ポイズ（40℃）であった。

【0055】

【実施例4】ブタジエン：イソプレン＝90：10（重量比）であるブタジエン-イソプレン共重合ゴム（クラレ社製、クラプレンLIR-390）〔Mn：34,000、構造単位（ $\alpha$ ）の含有割合：10重量％〕100部と、前記構造式（6）で表されるジエン系ポリマー用硬化剤5部と、白金カルボニル錯体（アヅマックス社製、SIP-6829.0）0.01部と、パラフィン系可塑剤（出光興産社製、PW-150）30部を用いて、実施例1と同様にしてジエン系ポリマー組成物を調製した。このジエン系ポリマー組成物のB型粘度計による粘度は、1900ポイズ（40℃）であった。

【0056】

【実施例5】上記ジエン系ポリマー用硬化剤の配合割合を3部に変更する以外は、実施例4と同様にしてジエン系ポリマー組成物を調製した。このジエン系ポリマー組成物のB型粘度計による粘度は、2100ポイズ（40℃）であった。

【0057】

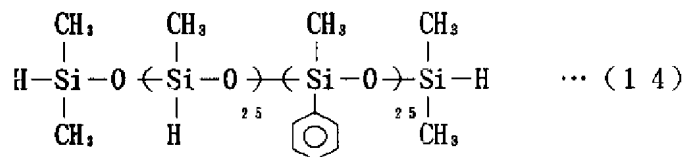
【実施例6】上記ブタジエンゴム（クラレ社製、クラプレンLIR-300）の代わりに、ブタジエンゴム（日本石油社製、B-1000）を用いる以外は、実施例1と同様にしてジエン系ポリマー組成物を調製した。このジエン系ポリマー組成物のB型粘度計による粘度は、5ポイズ（40℃）であった。

【0058】

【実施例7】上記構造式（5）で表されるジエン系ポリマー用硬化剤の代わりに、前記構造式（9）で表されるジエン系ポリマー用硬化剤を用いる以外は、実施例1と同様にしてジエン系ポリマー組成物を調製した。このジエン系ポリマー組成物のB型粘度計による粘度は、1750ポイズ（40℃）であった。

【0059】

【実施例8】上記構造式(5)で表されるジエン系ポリマー用硬化剤の代わりに、下記の構造式(14)で表されるジエン系ポリマー用硬化剤を用いる以外は、実施例1と同様にしてジエン系ポリマー組成物を調製した。こ



【0061】

【比較例1】〔硬化剤の調製〕特開平10-87838号公報に記載の方法に準じて、硬化剤を作製した。すなわち、両末端に水酸基を有する水素添加ポリイソプレン（出光石油化学社製、エポール）300gにトルエン50mlを加え、共沸脱気により脱水した。t-BuOK 48gをTHF200mlに溶解したものを注入した。50℃で1時間反応させた後、アリルクロライド47mlを約30分間かけて滴下した。滴下終了後50℃で1時間反応させた。反応終了後、生成した塩を吸着させるために反応溶液にケイ酸アルミ30gを加え、30分室温で攪拌した。濾過精製により約250gのアリル末端水添ポリイソプレンを粘稠な液体として得た。

【0062】一方、攪拌棒、滴下ロート、温度計、3方コックおよび冷却管を備え付けた300mlの4つ口フラスコを準備した。そして、下記の構造式(15)で表される環状ポリシロキサン（信越化学社製、LS-8600）31.5gを、上記フラスコ内に仕込んだ。ついで、上記で調製したアリル末端水添ポリイソプレン50g、トルエン50mlおよび塩化白金酸触媒溶媒（H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O）1gを、エタノール1mlおよび1,2-ジメトキシエタン9mlに溶解させた溶液）6

のジエン系ポリマー組成物のB型粘度計による粘度は、1900ポイズ（40℃）であった。

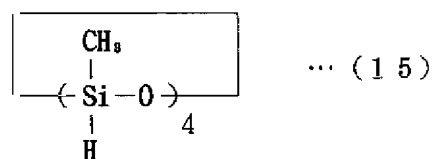
【0060】

【化20】

0μlからなるトルエン溶液を上記滴下ロートに仕込み、上記フラスコ内を70℃に加熱し、上記トルエン溶液を約2時間かけて滴下した。つぎに、反応系中に残存している触媒を除去するために、シリカゲル（和光純薬社製、ワコーゲルC-200）5gを室温に加え、2時間攪拌してフラッシュ・カラムを用いて濾過した。トルエンおよび過剰の環状ポリシロキサンを除去するために、濾液をエバポレートし、さらに減圧脱気を80℃で3時間行い、目的とする硬化剤を無色透明の粘稠な液体として得た。すなわち、この硬化剤は、下記の構造式(16)で表される分子末端を有する水添ポリイソプレンである。

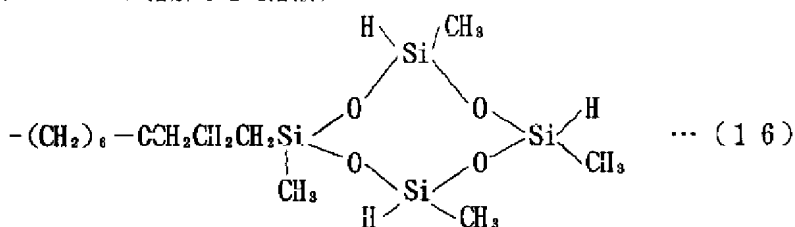
【0063】

【化21】



【0064】

【化22】



【0065】〔ポリマー組成物の調製〕上記ブタジエンゴム（クラレ社製、クラプレンLIR-300）100部と、上記で調製した硬化剤25部と、パラフィン系可塑剤（出光興産社製、PW-150）30部を用いて、実施例1と同様にして、ポリマー組成物を調製した。このポリマー組成物のB型粘度計による粘度は、4500ポイズ（40℃）であった。

【0066】

【比較例2】上記ブタジエンゴム（クラレ社製、クラプレンLIR-300）の代わりに、ブタジエンゴム（日本石油社製、B-1000）を用いる以外は、比較例1と同様にしてポリマー組成物を調製した。このポリマー

組成物のB型粘度計による粘度は、1200ポイズ（40℃）であった。

【0067】

【比較例3】ポリエチレンアジベート（Mn：2000）55.2部と、4,4'-MDI 33.6部と、2,4'-MDI 14.4部からなる主剤と、ポリエチレンアジベート（Mn：2000）50.7部と、1,4-ブタンジオール8.2部と、トリメチロールプロパン4.0部と、触媒（トリエチレンジアミン）0.033部とからなる硬化剤とを別々に調製し、ポリマー組成物を得た。

【0068】このようにして得られた各ポリマー組成物

を用いて、下記の基準に従い、型の転写性、硬化速度および相溶性を比較評価した。これらの結果を、後記の表1および表2に併せて示した。

【0069】〔型の転写性〕各ポリマー組成物を型枠内（縦6cm、横0.8cm、深さ1.8cm）に充填し、後記の表に示す条件で加熱して架橋を行った。その後、脱型して、厚み1.3mmのゴム弾性体を得た。評価結果は、以下のように表示した。

○：型にはない凹凸が発生せず、形状の変化が1mm未満のもの

×：型にはない凹凸が発生したり、形状の変化が1mm以上のもの

【0070】〔硬化速度〕ロータスレオメーター（東洋精機社製、RLM-2）を用いて、130℃、フレ角3°の条件で、硬化速度（t）を測定した。t10<5分、t90<10分のもを○、t10≧5分またはt90≧10分のもを×とした。

【0071】〔相溶性〕触媒を入れない状態で容器中で1ヶ月保管した後、上部から20%のもの、および下部から20%のものにそれぞれ触媒を加え硬化させた。それぞれの硬化物の硬度差が5°未満（JIS A）のもを○、5°以上のものを×とした。

【0072】について、上記各ゴム弾性体を用いて、下記の基準に従い、硬度、圧縮永久歪み、防振性、汚染性および強度を比較評価した。これらの結果を、後記の表1および表2に併せて示した。

【0073】〔硬度〕JIS K 6301に準じ、JIS Aによる硬度を測定した。

【0074】〔圧縮永久歪み〕JIS K 6301に準じ、70℃×22時間、圧縮率25%の条件で測定した。この測定値が、5%以下であれば圧縮永久歪みが非常に良好であるが、8%以下であれば使用上問題はない。

【0075】〔防振性〕レオハイブロン（15Hz）を用いて、動バネ定数／静バネ定数を測定した。25℃での値が1～2のもを○、それ以外のものを×とした。

【0076】〔汚染性〕圧縮永久歪みを0℃、25℃、70℃で測定した時、ブリードの発生がなかったものを○、ブリードの発生があったものを×とした。

【0077】〔強度〕引張り破断強度（Tb）が1MPa以上のものを○、1MPa未満のものを×とした。

【0078】

【表1】

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
架橋時間〔130℃〕	2分	2分	2分	2分	2分	2分
型の転写性	○	○	○	○	○	○
硬化速度	○	○	○	○	○	○
相溶性	○	○	○	○	○	○
硬度 Hs (JIS A)	40	32	21	34	42	40
圧縮永久歪み (%)	5	7	8	3	2	8
防振性	○	○	○	○	○	○
汚染性	○	○	○	○	○	○
強度	○	○	○	○	○	○

【0079】

【表2】

	実 施 例		比 較 例		
	7	8	1	2	3
架橋時間〔130℃〕	2分	2分	5分	5分	7分
型の転写性	○	○	×	×	○
硬化速度	○	○	×	×	×
相溶性	○	○	×	×	○
硬度 Hs (JIS A)	38	41	4	4	69
圧縮永久歪み (%)	6	4	18	22	5
防振性	○	○	○	○	×
汚染性	○	○	×	×	○
強度	○	○	×	×	○

【0080】上記表1および表2の結果から、実施例品のジエン系ポリマー組成物は、いずれも型の転写性に優れ、また、硬化速度、相溶性が良好であることがわかる。そして、実施例品のジエン系ポリマー組成物を用いて得られたゴム弾性体は、硬度、圧縮永久歪み、防振性、汚染性および強度に優れていることがわかる。

【0081】これに対して、比較例1, 2品のポリマー組成物は、型の転写性に劣り、また、硬化速度、相溶性も悪いことがわかる。そして、比較例1, 2品のポリマー組成物を用いて得られたゴム弾性体は、十分な硬度が得られず、2次硬化を行っていないため圧縮永久歪み特性が劣り、汚染性および強度に劣ることがわかる。また、比較例3品のポリマー組成物は硬化速度に劣り、この組成物を用いて得られたゴム弾性体は防振性に劣ることがわかる。

【0082】

【発明の効果】以上のように、本発明のジエン系ポリマー組成物は、上記特定のジエン系ポリマー用硬化剤と、上記特定の構造単位( $\alpha$ )を分子鎖中に有するジエン系ポリマー(A成分)を含有するため、相溶性に優れ、硬化速度が速くなる。また、上記ジエン系ポリマー(A成

分)中のアルケニル基が架橋サイトとなり、いわゆるペンダント型で分子中に存在するため、上記特定のジエン系ポリマー用硬化剤およびヒドロシリル化触媒(B成分)の作用によって、得られる成形架橋体が密な網目構造になり、2次硬化を行わずに優れた圧縮永久歪み特性を得ることができる。さらに、上記特定のジエン系ポリマー(A成分)は、分子鎖中に十分なアルケニル基(二重結合)を有するため、上記ジエン系ポリマー用硬化剤の配合量を調整することにより架橋密度の制御が可能になり、硬度の調整が容易となり、硬度の幅も広くなるという利点がある。

【0083】そして、上記ジエン系ポリマー(A成分)が、スチレンから誘導される構造単位を有するものである場合は、成形精度がさらに向上し、得られる成形架橋体を低硬度化できる。

【0084】また、上記ジエン系ポリマー(A成分)中の構造単位( $\alpha$ )の含有割合を特定の範囲に設定することにより、得られる成形架橋体の安定性が向上する。

【0085】さらに、上記ジエン系ポリマー(A成分)の数平均分子量を特定の範囲に設定することにより、取り扱い性に優れ、架橋反応が良好に行えるようになる。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 智志  
愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地  
東海ゴム工業株式会社内  
(72)発明者 小林 瑞代  
愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地  
東海ゴム工業株式会社内

Fターム(参考) 4J031 AA29 AA59 AB01 AC13 AD01  
AE15 AF12 AF13 AF17 AF18  
AF23  
4J035 CA01M CA02U CA021 GA02  
GB03 GB05 LA04 LB01 LB02  
LB03 LB20